

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Белорусский государственный педагогический университет  
имени Максима Танка»

## ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

*Сборник научных статей*

Основан в 2008 году

**ВЫПУСК 6**

Минск  
2010

УДК 5

Главный редактор:  
доктор геолого-минералогических наук, профессор *М.Г. Ясовеев*

Редколлегия:  
доктор географических наук, профессор *В.Н. Киселёв*;  
доктор биологических наук, *И. М. Степанович*;  
доктор биологических наук, профессор *А.Т. Федерук*;  
доктор биологических наук *Г.К. Хурсевич*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Н.В. Науменко*;  
кандидат химических наук, доцент (ответственный редактор), *Ф.Ф. Лахвич*;  
кандидат химических наук *Т.А. Бонина*

Вопросы естествознания, вып. 6: сб. науч. ст. / редкол. Ясовеев М.Г. [и др.];  
отв. ред. Ф. Ф. Лахвич – Минск: БГПУ, 2010. – 100 с.

В сборнике излагаются данные исследований в области биологии, географии,  
химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин.  
Адресуется научным сотрудникам, аспирантам, магистрам и студентам, зани-  
мающимся вопросами естествознания.

© УО «Белорусский  
государственный педагогический  
университет имени Максима  
Танка», 2010

2. Обработка проростков ячменя экзогенным спермином в условиях физиологического солевого стресса приводит к уменьшению степени фрагментации ядерной ДНК, что подтверждает обратимость начальных стадий ПКС и указывает на возможное участие этого тетраактиона в стабилизации структуры ДНК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Munns R. // *Plant Cell Environ.* 2002. Vol. 25, N2. P. 239-250.
2. Колупаев Ю. Е. // *Вестник харьковского аграрного университета. Сер. биол.* 2007. №3 (12). С. 6-26.
3. Кузнецов В. В., Радюкина Р. А., Шевякова Н. И. // *Физиол. раст.* 2006. Т. 53, №5. С. 658-673.
4. Kaur-Sawhney R, Tiburcio A. F., Altabella T, et al. // *J. Cell Mol. Biol.* 2003. Vol. 2, N1. P. 1-12.
5. Tiburcio A.F., Besford R.T., Capell T. et al. // *J. Exp. Bot.* 1994. Vol. 45, N12. P. 1789-1800.
6. Shen W., Noda K., Tachibana S. // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 124, N1. P. 431-439.
7. Wellburn F. A. W. and Wellburn A. R. // *Plant Cell Environ.* 1996. Vol. 19, N6. P. 754-760.
8. Richard F. J. and Coleman R.G. // *Nature.* 1952. Vol. 170, N4324. P. 460.
9. Krishnamurthy R. and Bhagwat K. A. // *Plant Physiol.* 1989. Vol. 91, N2. P. 500-504.
10. Erdei L., Szegletes Z., Barabas K. et al. // *J. Plant Physiol.* 1996. Vol. 147, N5. P. 599-603.
11. Шакурова Ф.М. // *Неспецифическая устойчивость растений к стрессовым факторам и ее регуляция.* Уфа, 2001. 160 с.
12. Roy P., Niyogi K., SenGupta D. N. et al. // *Plant Sci.* 2005. Vol. 168, N3. P. 583-591.
13. Yamaguchi K., Takahashi Y., Berberich T. et al. // *FEBS Lett.* 2006. Vol. 580, N30. P. 6783-6788.
14. Zhu H., Ding G. H., Fang K. et al. // *Plant Growth Regul.* 2006. Vol. 49, N2-3. P. 147-156.
15. Ndayiragije A. and Luots S. // *Plant Soil.* 2007. Vol. 291, N1-2. P. 225-238.
16. Александрюклина Н. И. и Ванюшина Е. Ф. // *Физиол. раст.* 2009. Т. 56, №3. С. 323-339.
17. Müller R., Simon L., Lam E. // *J. Cell Sci.* 1997. Vol. 110, N11. P. 1333-1344.
18. Широбков А. В. и Горбач А. С. // *Вопросы естествознания: Об. ст. Мн.* 2010. Вып. 5. С. 65-68.
19. Duan J., Li J., Guo Sh. et al. // *J. Plant Physiol.* 2008. V. 165, N15. P. 1620-1635.
20. Benavides M. P., Alzencang G., Tomaro M. L. // *J. Plant Growth Regul.* 1997. V. 16, N4. P. 205-211.
21. Pandolfi C., Pottosin I., Cui T., Mancuso S., Shahali S. // *Plant Cell Physiol.* 2010. V. 51, N3. P. 422-434.
22. Lindemose S., Nielsen P. E., Møllegaard M. S. // *Nucleic Acids Res.* 2005. Vol. 33, N6. P. 1790-1803.
23. Fojtova M., Fulneckova J., Fojkus J. et al. // *J. Exp. Botany.* 2002. Vol. 53, N378. P. 2151-2158.

УДК 547.442; 547.447

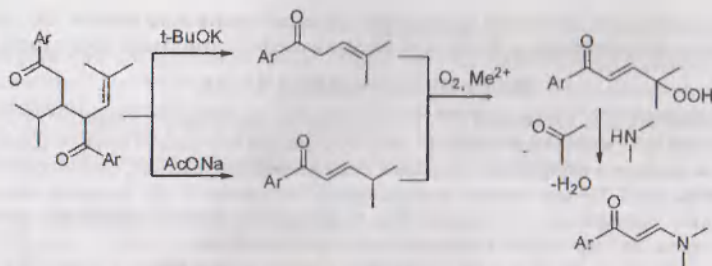
#### СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ И 1,5-ДИКЕТОНОВ

Л.С.НОВИКОВ, В.А.МЕЖЕНЦЕВ, А.Н.ТРЕБЕНЮК

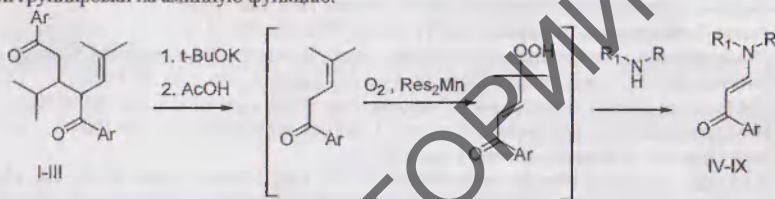
#### ВВЕДЕНИЕ

Олефиновые моно- и дикарбонильные соединения являются важным классом органических веществ, которые могут быть использованы в качестве удобных субстратов в синтезе практически значимых продуктов с известными или потенциально полезными свойствами [1-4].

Известно, что  $\beta,\gamma$ -непредельные 1,5-дикетоны, образующиеся практически с количественным выходом из арилметилкетонів и изобутиральдегида [5], под действием безводного ацетата натрия и трет-бутилата калия подвергаются ретро-михаэлевскому расщеплению соответственно до  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -олефиновых кетонів [6], которые в присутствии солей металлов переменной валентности легко окисляются в соответствующие арилвинилгидропероксиды [7]. Последние при обработке вторичными аминами превращаются в  $\beta$ -аминоеноны путем элиминирования гидропероксиизопропильного фрагмента в виде ацетона [8].

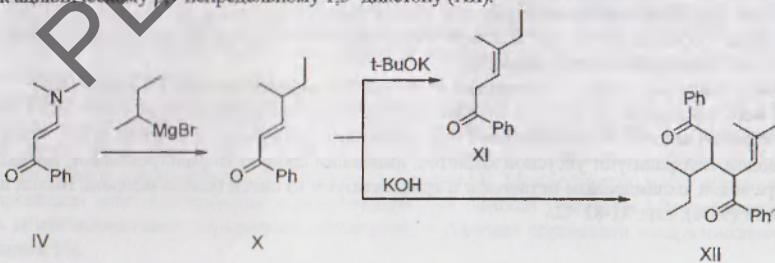


Представлялось интересным смоделировать вышеприведенную последовательность реакций трансформации  $\beta,\gamma$ -непредельных 1,5-дикетонов (I-III) в  $\beta$ -аминовинилкетоны (IV-IX) без выделения промежуточных метаболитов. Оказалось, что целевые продукты образуются в одну стадию прямым окислением молекулярным кислородом реакционной смеси, полученной обработкой указанных 1,5-дикетонов последовательно трет-бутилатом калия и уксусной кислотой, в присутствии каталитических количеств резината марганца и эквивалентного количества диметиламина или пиперидина. Вероятнее всего процесс окисления протекает с образованием в качестве интермедиатов соответствующих гидропероксидов, которые далее подвергаются нуклеофильному замещению гидропероксиальной группировки на аминную функцию.



Ar=Ph (I); 4-MePh (II); 4-MeOPh (III);  
 Ar=Ph, R<sub>1</sub>=R=Me (IV); Ar=Ph, R<sub>1</sub>=R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (V);  
 Ar=4-MePh, R<sub>1</sub>=R=Me (VI); Ar=4-MePh, R<sub>1</sub>=R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (VII);  
 Ar=4-MeOPh, R<sub>1</sub>=R=Me (VIII); Ar=4-MeOPh, R<sub>1</sub>=R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (IX).

С целью расширения синтетических возможностей генерируемых из 1,5-дикетонов  $\beta$ -аминоенонов (IV-IX) в данной работе на примере 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она (IV) предложен препаративный метод структурной модификации и удлинения углеродной цепи как  $\alpha,\beta$ -кетоолефинов, так и продуктов их димеризации, основанный на взаимодействии полученных аминovinилкетонов с изобутилмагнийбромидом. Образующийся в качестве конечного продукта 4-метил-1-фенил-2-гексен-1-он (X) при действии трет-бутилата калия легко изомеризуется в  $\beta,\gamma$ -непредельный кетон (XI), а в спиртовом растворе едкого кали подвергается самоконденсации по Михаэлю, приводящей к ациклическому  $\beta,\gamma$ -непредельному 1,5-дикетону (XII).



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ПМР- и масс-спектрами, а также совпадением физико-химических констант с известными продуктами [5-8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР в  $\text{CDCl}_3$  соединений (IV-XII) получены на спектрометре «Bruker AC-200» с рабочей частотой 200 МГц, внутренний стандарт - ТМС. ИК спектры записаны на приборе «Bruker Vertex 70» методом неполного внутреннего отражения. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. Контроль процесса и чистота продуктов подтверждены с помощью ТСХ на силикагеле. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии синтезированных веществ соответствуют расчетным.

Исходные diketоны (I-III) получены по ранее описанной методике [5].

#### Общая методика получения $\beta$ -аминоенонов (IV-IX)

К раствору 7,8 г (0,2 моль) калия в 140 мл трет-бутанола прибавляют 0,04 моль 1,5-diketона (I-III) и кипятят в течение 20 мин. Реакционную смесь охлаждают, добавляют последовательно 11,5 мл (0,2 моль) ледяной уксусной кислоты, 100 мл метанола, 0,15 моль вторичного амина и окисляют молекулярным кислородом при 30 °С в присутствии 70 мг резината марганца до прекращения поглощения кислорода. Полученный оксидат выливают в воду, продукт экстрагируют бензолом, бензольные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом натрия. После упаривания растворителя остаток кристаллизуют из смеси бензол-гексан.

1-Фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-он (IV): выход 78%, т.пл. 89-90 °С.

1-Фенил-3-пиперидино-2-пропен-1-он (V): выход 74%, т.пл. 92-93 °С.

1-(4-Метилфенил)-3-диметиламино-2-пропен-1-он (VI): выход 67%, т.пл. 83-84 °С.

1-(4-Метилфенил)-3-пиперидино-2-пропен-1-он (VII): выход 71%, т.пл. 87-88 °С.

1-(4-Метоксифенил)-3-диметиламино-2-пропен-1-он (VIII): выход 81%, т.пл. 92-93 °С.

1-(4-Метоксифенил)-3-пиперидино-2-пропен-1-он (IX): выход 84%, т.пл. 99-100 °С.

#### Синтез 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она (X)

К 0,15 моль реактива Гриньяра, полученного из 3,65 г (0,15 моль) магния и 21,2 г (0,155 моль) вторичного бромистого бутила в 150 мл эфира, прибавляют по каплям раствор 17,5 г (0,1 моль)  $\beta$ -аминоенона (IV) в 200 мл эфира и кипятят в течение 2 часов. Охлажденную реакционную смесь обрабатывают при 0 °С насыщенным раствором хлорида аммония, эфирные вытяжки промывают 5% раствором соляной кислоты, раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. Растворитель упаривают, а остаток перегоняют в вакууме. Получено 13,6 г (72%)  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона. Т.кип. 88-89 °С (1 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,5383.

#### Изомеризация 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она (X)

Растворяют 8,9 г (0,1 моль) калия в 120 мл трет-бутанола, прибавляют 9,4 г (0,05 моль) кетона (X) и кипятят в течение 20 минут. Охлажденную реакционную смесь выливают в ледяную воду, содержащую эквивалентное количество уксусной кислоты. Продукт экстрагируют гексаном, вытяжки промывают водой и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 7,5 г (80%) 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она (XI); т.кип. 113-114 °С (1 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,5298. По соотношению интегральных интенсивностей протонов метильных групп при olefinовой связи в области 1,70 и 1,77 м.д. полученный  $\beta,\gamma$ -ненасыщенный кетон (XI) представляет собой смесь E- и Z-изомеров в соотношении 3:4.

#### Получение 2-(2-метил-1-бутенил)-3-изобутил-1,5-дифенилпентадиен-1,5-диона (XII)

Смесь, состоящую из 0,4 г едкого кали, растворенного в 10 мл метанола, и 3,8 г (0,02 моль)  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона (X) выдерживают при комнатной температуре в течение суток, затем разбавляют водой, нейтрализуют уксусной кислотой, выпавший продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой, охлажденным метанолом и кристаллизуют из смеси бензол-метанол. Выход diketона (XII) 3,6 г (95%); т.пл. 81-82 °С.

## ВЫВОДЫ

Разработан препаративный метод получения  $\beta$ -аминоенонов ретро-реакцией Михаэля  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных 1,5-дикетонов в сочетании с их жидкофазным окислением молекулярным кислородом в присутствии вторичных аминов. Предложено использовать синтезированные аминovinилкетоны для их трансформации в  $\alpha$ , $\beta$ - и  $\beta$ , $\gamma$ -еноны, которые в спиртовом растворе едкого кали подвергнутся межмолекулярной конденсации в соответствующие 1,5-дикетоолефины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bohlmann F., Stohr F., Staffeldt J. // Chem. Ber. 1978. №9. P. 3146-3149.
2. Jackson R.F., Raphael F.A. // J. Chem. Soc. 1984. №3. P.535-539.
3. Новиков Л.С., Лахвич Ф.Ф., Меженцев В.А., Черновец А.Н. // Вопросы естествознания: Сб. науч. ст. Мн., 2008. Вып. 2. С. 151-152.
4. Новиков Л.С., Лях С.С. // Вопросы естествознания: Сб. науч. ст. Мн., 2009. Вып. 4. С. 88-89.
5. Новиков Л.С., Тищенко И.Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н., 1970. №5. С. 79-82.
6. Новиков Л.С., Тищенко И.Г., Меженцев В.А. // ЖОрх. 1975. Т.11. Вып.11. С.2266-2270.
7. Посас Прието У.Х. Синтез и превращения  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных ариллафатических кетонов. Дисс. канд. хим. наук. Мн. 1988. 139 с.
8. Новиков Л.С., Меженцев В.А., Тищенко И.Г. // ЖОрх. 1979. Т.15. Вып.10. С.2221-2222.
9. Lienhard V., Fahrni H. // Helv. Chim. Acta. 1978. Vol. 61. P. 1609-1621.
10. Новиков Л.С. // Сб. науч. ст. БГПУ. Мн. 2009. С. 91-94.

УДК 577.156.07

## РОЛЬ ИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА С $\beta$ -ЛАКТОГЛОБУЛИНОМ

А. В. БАКУЛИН, Е. М. ЧЕРВЯКОВСКИЙ, Ф. Ф. ЛАХВИЧ, В. П. КУРЧЕНКО

### ВВЕДЕНИЕ

Хитозан (поли- $\beta$ -(1-4)-2-амино-2-дезаокси-D-глюкопираноза) представляет собой полисахарид, обладающий большим числом свободных гидроксильных и аминогрупп [1]. Указанные функциональные группы определяют способность данного полимера связывать различные органические и неорганические соединения [2]. В наших предыдущих работах было показано, что хитозан эффективно взаимодействует с белком  $\beta$ -лактоглобулином, что приводит к образованию нерастворимого комплекса [3]. На связывание белков с хитозаном могут оказать влияние ряд факторов. Их изучение представляет интерес не только с точки зрения понимания механизмов, лежащих в основе взаимодействия макромолекул, но и с практической точки зрения – подбора оптимальных условий для получения белковых препаратов.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали концентрат сывороточных белков (КСБ), полученный методом ультрафильтрации (КСБ-УФ-70, ОАО «Щучинский маслозавод», ТУ РБ 100377914.550-2008) с массовой долей белка 72,8%; бычий сывороточный альбумин (БСА),  $\beta$ -лактоглобулин ( $\beta$ -ЛГ),  $\alpha$ -лактоальбумин (ЛА) («Sigma», США).

Образцы хитозана средней вязкостной молекулярной массы ( $M_v$ ) – 15,0, 18,3, 21,0, 46,0, 80,0 кДа со степенью дезацетилирования (СД) 86% получали в результате ферментативного гидролиза высокомолекулярного хитозана 200 кДа, СД 86% («Нерре», Германия) ферментным препаратом Целловиридин Г20х («Завод биологических препаратов», г. Бердск) [4]. Молекулярную массу образцов хитозана определяли вискозиметрически и рассчитывали при помощи уравнения Марка-Хоувинка [5]; степень дезацетилирования (содержание аминогрупп) в образцах определяли кондуктометрическим титрованием [6].